

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungsschrift  
⑩ DE 43 10 503 A 1

⑤ Int. Cl. 5:  
C 08 G 69/10  
C 08 G 69/44  
// C 11 D 3/37, B 01 F  
17/52, A 01 N 25/30,  
25/04, D 06 L 3/12

②① Aktenzeichen: P 43 10 503.3  
②② Anmeldetag: 31. 3. 93  
②③ Offenlegungstag: 6. 10. 94

DE 43 10 503 A 1

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Boehmke, Günther, Dipl.-Chem. Dr., 5090  
Leverkusen, DE; Schmitz, Gerd, 5090 Leverkusen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihre Salze

⑤⑦ Polyasparaginsäure und ihre Salze werden hergestellt durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak und Polykondensation des erhaltenen Produktes in Gegenwart eines Lösungsvermittlers.

DE 43 10 503 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihrer Salze in Gegenwart eines Lösungsvermittlers.

- 5 Die Herstellung und Verwendung von Polyasparaginsäure (PAS) und ihrer Derivat ist seit langem Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen und Patente. So kann die Herstellung durch thermische Polykondensation von Asparaginsäure erfolgen (J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)).

- US-A 4 839 461 (= DE-A 36 26 672) beschreibt die Herstellung von Polyasparaginsäure aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak. Maleinsäureanhydrid wird in wäbrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt. Hierbei muß das Wasser aus der wäbrigen Lösung verdampft werden. Das Monoammoniumsalz wird in der Schmelze bei Temperaturen von z. B. 125 bis 140°C zu PAS polykondensiert. Dabei werden technisch schwer zu beherrschende Zählphasen durchlaufen. Im Laufe der Kondensation kann eine Wärmeisolierung eintreten, die eine Wärmeübertragung zur Beendigung der Reaktion stark verzögert. Deshalb wurden dort geeignete Apparaturen zum Ablösen der Wandschichten und Durchmischen vorgeschlagen. Für die anschließende Neutralisation zur Herstellung der Salze muß man jedoch wieder in die flüssige Phase übergehen. Für die Herstellung der festen Salze muß diese Lösung wieder eingedampft werden.

- Aus US-A 4 590 260 ist bekannt, Aminosäuren zusammen mit Derivaten der Äpfel-, Malein- und/oder Fumarsäure bei 100 bis 225°C einer Polykondensation zu unterwerfen. Gemäß US-A 4 696 981 werden bei derartigen Reaktionen Mikrowellen eingesetzt.

- 10 In DE-A 22 53 190 (= US-A 3 846 380) wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyaminosäure-Derivaten, speziell Polyasparaginsäure-Derivaten, beschrieben. Danach werden neben Asparaginsäure auch Maleinsäure-Derivate (Monoammoniumsalz und Monoamid) durch thermische Polymerisation zur Herstellung der Zwischenstufe Polysuccinimid, das seinerseits in geeigneten Lösungsmitteln mit Aminen zu den gewünschten Derivaten umgesetzt werden kann, verwendet.

- PAS kann u. a. als Düngemittel und gegen Abscheidungen bzw. Verkrustungen eingesetzt werden (siehe US-A 4 839 461 und 5 116 513). Weitere bekannte Anwendungen sind beispielsweise Waschmittelzusatz (EP-A 391 629) und Knochenersatzmaterialien (EP-A 383 568).

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Herstellungsverfahren für Polyasparaginsäure zur Verfügung zu stellen.

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihren Salzen durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak. Polymerisation des Umsetzungsproduktes und gegebenenfalls Hydrolyse des Polymerisationsproduktes unter Erhalt von Polyasparaginsäure oder eines Salzes davon, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsvermittlers durchgeführt wird.

- 35 Unter einem Lösungsvermittler (Solubilizer) wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Stoff verstanden, der die Löslichkeit des Ammoniumsalzes der Maleinsäure in der Polymerisationsschmelze verbessert, ohne selbst ein Lösungsmittel hierfür zu sein.

- Wegen der hohen Reaktionstemperaturen sind Lösungsvermittler mit hohem Siedepunkt bevorzugt. Der Lösungsvermittler kann im Endprodukt mit enthalten sein.

- 40 Als Lösungsvermittler geeignet sind insbesondere

1. Acetamid,
2. Hydroxyethylamide der C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub>-Fettsäuren,
3. Oxyethylierungsprodukte der C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>-Fettsäureamide mit 20 bis 100 EO-Ketten,
- 45 4. Ethylenoxidaddukte der Fettalkohole, C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub>, mit 20 bis 100 EO-Ketten und Polyethylenglykole mit Molgewichten von 150 bis 2000.

- Sie werden in Mengen von 10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die errechnete Endausbeute eingesetzt. Die Lösungsvermittler auf Basis der oxyethylierten Fettalkohole und der Fettsäureamide gestatten es, nach der Neutralisation einen größeren Teil des Lösungsvermittlers abzutrennen und in einem nächsten Ansatz wiederzuverwenden, während die Salzschrift mit dem restlichen Teil des Lösungsvermittlers zur Verwendung gelangt, bzw. vorher zur Sprühtrocknung gelangt.

- Mit den flüssigen Lösungsvermittlern wird man bevorzugt arbeiten, wenn eine flüssige Einstellung zur Anwendung gelangen soll. Feste Addukte, 50 bis 100 Mol Ethylenoxid an Fettalkohol oder Fettsäureamide, kann man nach Ende der Neutralisation trocknen und versprühen oder auf einer Kühlwalze verschuppen. Diese Endprodukte haben hervorragende Eigenschaften als Dispergiemittel und als Zusatz zu Waschmitteln, da die guten Eigenschaften der Polyasparaginsäure-Salze durch nichtionische Tenside unterstützt, teilweise sogar verstärkt werden.

- In einer bevorzugten Ausführungsform werden Maleinsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,5 umgesetzt und die Polymerisation bei 120 bis 240°C, insbesondere 125 bis 180°C und ganz besonders bevorzugt bei 125—145°C durchgeführt. Nach der Polymerisation kann die erhaltene Schmelze auf 80 bis 120°C abgekühlt und durch Zugabe von wäbrigen Lösungen oder Aufschlämmungen von Metall- oder Ammoniumhydroxiden neutralisiert werden. Nach der Neutralisation kann der Lösungsvermittler wieder zurückgewonnen werden.

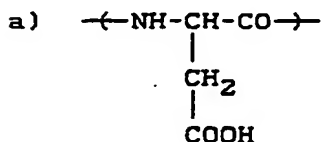
- In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Polymerisation in einem geeigneten kontinuierlich zu betreibenden Reaktor (Schaufeltrockner, einwellige und zweiwellige Hochviskosreaktoren, z. B. Discotherm- und All-Phasen-Konti-Geräte der Firma List, Schneckenmaschinen, bevorzugt selbstreinigende Mehrwellenschnecken oder in einem Bandreaktor) in Form einer kontinuierlichen thermischen Kurzzeitpolymerisation mit einer Verweilzeit von 0,5 bis 30 Minuten, bevorzugt 1,5 bis 15 Minuten durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erhaltene Polyasparaginsäure bzw. ihr Salz sprühgetrocknet. Die Verwendung der Lösungsvermittler wirkt sich auch positiv auf die störende Sublimation des Maleinsäureanhydrids aus, da sie praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt. Gleichzeitig wird durch die hydrophilen Lösungsvermittler das Abdestillieren des Lösungs- und Reaktionswassers in ein gleichmäßiges Sieden ohne Stoßen und Aufschäumen überführt.

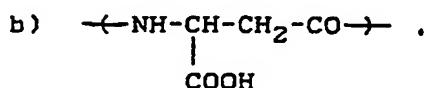
Mit der verbesserten Wärmeübertragung ist auch die Gefahr der örtlichen Überhitzung beseitigt.

Unter Polyasparaginsäure werden in der vorliegenden Erfindung sowohl die freie Polyasparaginsäure als auch ihre Salze verstanden.

Die erfindungsgemäß hergestellte Polyasparaginsäure enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur:

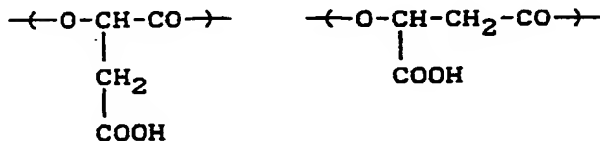


---und



Zusätzlich zu den wiederkehrenden Polyasparaginsäureeinheiten a) und b) können folgende wiederkehrende Einheiten enthalten sein:

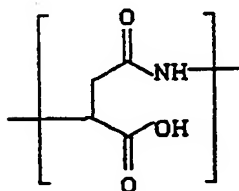
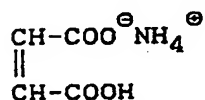
c) Äpfelsäureeinheiten der Formel



Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit  $^{13}\text{C}$ -NMR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

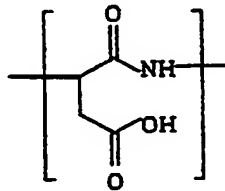
Im unmittelbar bei der Polymerisation oder Hydrolyse enthaltenen Produkt können sowohl die oben angegebenen wiederkehrenden Einheiten a) und b) als auch gleichzeitig die unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung hergestellten Imidstrukturen vorhanden sein.

Es wird angenommen, daß bei der erfindungsgemäßen Reaktion folgende Strukturen durchlaufen werden:

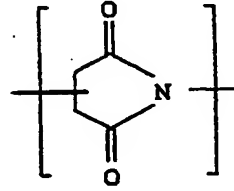


$\beta$ -Amid

und



$\alpha$ -Amid



Imid

Hydrolyse



Polyasparaginsäure(salz)

Das hergestellte Polymer zeigt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen z. B. V rweilzeit und Temperatur der thermischen Polymerisation unterschiedliche Kettenlängen bzw. Molekulargewichte nach gelpermea-

tionschromatographischer Analyse ( $M_w = 500$  bis  $10\,000$ , bevorzugt  $1000$  bis  $5000$ , besonders bevorzugt  $2000$  bis  $4000$ ).

Verwendung finden die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen, vor allem die Ammonium- und Alkalisalze, insbesondere mit Lösungsvermittler in Waschmitteln zur Verbesserung des Waschergebnisses in hartem Wasser und zur Verhinderung des Vergrauung und Verkrustung des Waschgutes, sowie weiterhin als Dispergiermittel, bevorzugt in Pflanzenschutzmitteln und optischen Aufhellerformulierungen.

#### Beispiel 1

In einem Rührkolben werden  $98\text{ g}$  Maleinsäureanhydrid und  $18\text{ g}$  Wasser, sowie  $70\text{ g}$  eines Ethylenoxidadduktes von Talgfettalkohol, Mischung von gesättigten und ungesättigten  $C_{16}$ – $C_{18}$ -Fettalkoholen mit  $50\text{ Mol EO}$  aufgeschmolzen. Die Temperatur wird auf  $60$  bis  $70^\circ\text{C}$  eingestellt. Hierzu läßt man  $1\text{ Mol Ammoniak-Lösung}$  ( $= 68\text{ g } 25\text{-}\%$ ) so zulaufen, daß kein Ammoniak entweichen kann. Die Lösung des sauren Ammoniumsalzes der Maleinsäure wird durch Anheizen auf  $110$  bis  $120^\circ\text{C}$  entwässert. Ein leichtes Vakuum kann die Entfernung des Wassers beschleunigen. Zur Polykondensation wird die Temperatur auf  $130$  bis  $140^\circ\text{C}$  gesteigert. Nach  $2$  Stunden erhöht man auf  $140$  bis  $145^\circ\text{C}$ . In  $1$  bis  $2$  Stunden kann eine Probe gezogen werden. Die leicht bräunlich gefärbte Masse ist gut rührbar und erstarrt unter  $50^\circ\text{C}$ . Die Ausbeute beträgt  $180\text{ g}$ .

Zur Neutralisation werden für  $1,64\text{ g}$  der Schmelze  $482\text{ mg KOH}$  verbraucht. Der Ansatz kann über eine Kühlwalze in Schuppenform gebracht werden. Vor der Anwendung wird zweckmäßigerweise die notwendige Menge Alkali, z. B. Soda, zugemischt.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung des Natriumsalzes wird der Ansatz nach Beispiel 1 wiederholt und bis zum Ende der Polykondensation gebracht. Die Schmelze wird auf  $100$  bis  $110^\circ\text{C}$  abgekühlt und durch Zugabe von ca.  $78$  bis  $80\text{ g}$  einer  $45\%$ igen Natronlauge neutralisiert. Das Wasser kann unter schwachem Vakuum abdestilliert werden. Aus der Schmelze kann wieder über eine Kühlwalze eine Schuppenform des Natriumsalzes der Polyasparaginsäure mit einem Gehalt an ca.  $70$  bis  $75\%$  erhalten werden.

Dieses Produkt mit dem Lösungsvermittler eignet sich hervorragend als Zusatz zu Waschmitteln auf Basis von Na-Alkylbenzolsulfonat anstelle von Natrium-tri-polyphosphat und zusätzlichen Polymeren zur Verbesserung des Wascheffektes in hartem Wasser und Verhinderung des Vergrauungseffektes des Waschgutes.

Diese Mischung stellt außerdem ein sehr gut wirksames abbaubares Dispergiermittel für pulverförmige Pflanzenschutzformulierungen dar.

#### Beispiel 3

In einem Rührkolben werden  $70\text{ g}$  eines Adduktes von  $55\text{ Mol Ethylenoxid}$  an Ölsäuremonoethanolamid,  $18\text{ g}$  Wasser und  $98\text{ g}$  Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen. Unter Stickstoffatmosphäre wird mit  $1,1\text{ Mol Ammoniak-Lösung}$  ( $= 75\text{ g } 25\text{-}\%$ ) das saure Ammoniumsalz der Maleinsäure hergestellt. Hieraus wird durch Destillation des Wassers bis  $120^\circ\text{C}$  die wasserfreie Schmelze gewonnen. Durch Steigern der Temperatur auf  $135^\circ\text{C}$  und Halten für  $2$  Stunden wird die Polykondensation eingeleitet. Diese wird weitere  $1$ – $3$  Stunden bei  $140$  bis  $150^\circ\text{C}$  zu Ende geführt.

Ein schwaches Vakuum beschleunigt die Entfernung des Reaktionswassers.

Eine Probe mit  $1,82\text{ g}$  verbraucht  $485\text{ mg KOH}$ .

Nach Abkühlung auf  $100$  bis  $110^\circ\text{C}$  wird der Ansatz mit ca.  $80\text{ g}$  einer  $45\%$ igen Natronlauge neutralisiert. Bei  $80$  bis  $90^\circ\text{C}$  stellt man die Rührung ab und läßt den Ansatz zur Trennung stehen. In  $30$  bis  $60$  Minuten hat sich eine untere wäßrige Salzlösung und eine obere, wasserhaltige Emulgatorschicht (Ölsäureamid +  $56\text{ EO}$ ) abgesetzt. Die obere Schicht mit ca.  $60\text{ g}$  des Emulgators kann für weitere Ansätze verwendet werden, während die untere wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Polyasparaginsäure mit ca.  $10\text{ g}$  Emulgator direkt zur Sprühtrocknung eingesetzt werden kann. Dieses Salz, mit restlichem Lösungsvermittler, ist hervorragend für den Einsatz in pulverförmigen Waschmitteln und Pflanzenschutzformulierungen geeignet.

#### Beispiel 4

In einem Ansatz nach den Zahlen des Beispiels 1 werden als Lösungsvermittler  $40\text{ g}$  Triethylenglykol eingesetzt. Nach beendeter Kondensation wird der Ansatz auf  $80^\circ$  abgekühlt und mit ca.  $113\text{ g}$  einer  $30\%$ igen Natronlauge neutralisiert. Es resultiert eine  $50\%$ ige Lösung die sich vorteilhaft für flüssige Formulierungen von Waschmitteln eignet.

#### Beispiel 5

In einem Rührkolben werden  $98\text{ g}$  Maleinsäureanhydrid,  $18\text{ g}$  Wasser und  $50\text{ g}$  eines Adduktes von  $30\text{ Mol Ethylenoxid}$  an Kokosfettalkohol ( $C_{10}$ – $C_{14}$ -Alkohol) nach dem Verfahren des Beispiel 1 umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf  $90$  bis  $100^\circ\text{C}$  werden  $40\text{ g}$  Wasser und  $60\text{ g}$  Nonoethanolamin zugegeben und noch  $1$  Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Man erhält eine Flüssigeinstellung des Monoethanolaminsalzes der Polyasparaginsäure.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyasparaginsäure und ihren Salzen durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak, Polymerisation des Umsetzungsproduktes und gegebenenfalls Hydrolyse des Polymerisationsproduktes unter Erhalt von Polyasparaginsäure oder eines Salzes davon, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Lösungsvermittlers durchgeführt wird. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösungsvermittler Acetamid, ein Hydroxyethylamid einer C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>-Fettsäure, ein Oxyethylierungsprodukt eines C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>-Fettsäureamides oder ein Ethylenoxidaddukt eines C<sub>10</sub>–C<sub>18</sub>-Fettalkohols ist.
3. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäure und Ammoniak im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,5 umgesetzt wird. 10
4. Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation bei 120 bis 240° C durchgeführt wird.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -